



## AUSLEGESCHRIFT

NATIONAL REFERENCE LIBRARY  
OF SCIENCE AND INVENTION

1270 287

4 JUL 1968

Int. Cl.:

C 08 g

Deutsche Kl.: 39 c - 15

Nummer: 1 270 287

Aktenzeichen: P 12 70 287.3-44

Anmeldetag: 27. September 1965

Auslegetag: 12. Juni 1968

BEST AVAILABLE COPY

## 1

Es ist bekannt, amphotere Ionenaustauschharze durch Polykondensation von Formaldehyd mit Aminocarbonsäuren, beispielsweise Anthranilsäure, gegebenenfalls unter Verwendung besonders leicht kondensierbarer Zusätze, wie Resorcin, darzustellen.

Ferner ist es bekannt, amphotere Ionenaustauscher aus Polyäthylenimin, Acrylsäure und Epichlorhydrin herzustellen.

Kondensationsharze dieser Art weisen zwar ein selektives, stark pH-abhängiges Absorptionsvermögen für Schwermetallionen auf; sie zeigen indessen nur eine sehr geringe praktisch verwertbare Austauschkapazität von 0,5 bis 2,5 Milliäquivalenten pro Gramm, die meist weit unter der theoretisch zu erwartenden Kapazität liegt.

Polymerisationsharze mit  $\alpha$ -Aminocarbonsäuregruppen wurden durch Umsetzungen an vernetztem, chlormethyliertem Polystyrol dargestellt. In der Regel wurde das substituierte Polystyrol zunächst mit einem geeigneten Amin und anschließend mit Chloressigsäure umgesetzt. So wurden Harze mit der Iminodiessigsäuregruppierung und dem Äthylen-diamino-triessigsäurerest aufgebaut. Vernetztes, chlormethyliertes Polystyrol wurde andererseits auch mit Iminodiacetonitril, Aminocarbonsäuren und Acetaminomalonsäureester umgesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden gegebenenfalls verseift.

Diese Polyampholythharze ähneln in ihrer Selektivität weitgehend den oben beschriebenen Kondensationsharzen, soweit dies aus den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen ersichtlich ist. Die Säure- und Basenaustauschkapazität dieser Harze beträgt maximal 1 bis 3 Milliäquivalente pro Gramm; ferner liegt ihre Austauschgeschwindigkeit sehr niedrig, verglichen mit derjenigen stark saurer Kationenaustauscher.

Eine Reihe von amphoteren Ionenaustauscherharzen vom Aminophosphonsäuretyp ist durch die Einwirkung von Estern der phosphorigen Säure auf Schiffsche Basen dargestellt worden. Man erhält hierbei stets am Stickstoff substituierte  $\alpha$ -Aminophosphonsäureester, die sich zu den freien Säuren verseifen lassen.

Die genannten Aminophosphonsäureharze sind erst wenig untersucht worden. Da zu ihrer Synthese in jedem Falle von bereits vernetzten Hochpolymeren ausgegangen wurde, war zu erwarten, daß die Kapazität der einzelnen Harze infolge unvollständiger Umsetzung der Komponenten verhältnismäßig niedrig sein würde.

Sie beträgt auch nur etwa 1 bis 2,5 Milliäquivalente Cu pro Gramm Harz in der Na-Form. Die Harze

Verfahren zur Herstellung von als amphotere Ionenaustauscher dienenden Copolymerisaten von Äthyleniminverbindungen

Anmelder:

Max-Planck-Gesellschaft

zur Förderung der Wissenschaften e. V.,

3400 Göttingen

Als Erfinder benannt:

Dr.-Ing. Georg Manecke,

Dipl.-Chem. Dr. Peter Gergs,

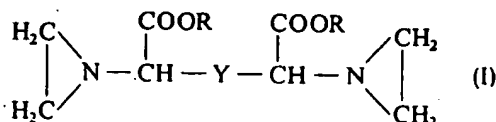
Dipl.-Chem. Hans-Peter Aurich, 1000 Berlin

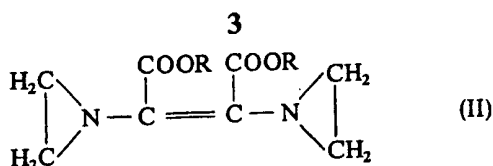
## 2

zeigen eine größere Affinität gegenüber den zweiwertigen Übergangselementen. Nachteilig macht sich bei einigen dieser Harze insbesondere eine gewisse Verseifungsempfindlichkeit bemerkbar.

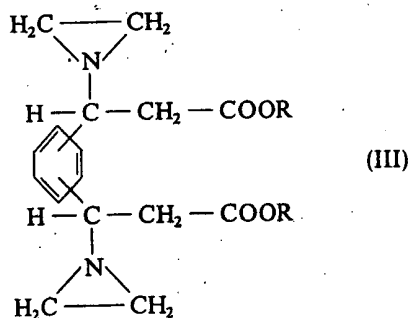
Es ist ebenfalls bekannt, daß man als amphotere Ionenaustauscher dienende Copolymerisate von Äthyleniminverbindungen herstellen kann, indem man verseifbare Äthylenimino-alkylcarbonsäurederivate mit Verbindungen, die mindestens zwei Äthyleniminringe aufweisen, in Gegenwart von neutralen Schwefelsäure- oder Sulfonsäureestern als Katalysatoren copolymerisiert und die erhaltenen Copolymerisate verseift.

Es wurde nun gefunden, daß man als amphotere Ionenaustauscher dienende Copolymerisate durch Polymerisieren von verseifbaren Äthyleniminoalkylcarbonsäurederivaten mit Verbindungen, die zwei Äthyleniminringe aufweisen, in Gegenwart von neutralen Schwefelsäure- oder Sulfonsäureestern und Verseifen der erhaltenen Copolymerisate herstellen kann, indem man als Verbindungen, die zwei Äthyleniminringe enthalten, Verbindungen der allgemeinen Formeln





oder



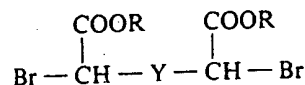
verwendet, in denen Y einen Rest  $-(\text{CH}_2)_x-$ , R einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl im Wert von 1 bis 4 bedeutet.

Die Verwendung von Vernetzersubstanzen, die neben zwei Äthyleniminringen zwei veresterte Carboxylgruppen im Molekül enthalten, erbringt im Vergleich zu den bisherigen Vernetzungsverfahren mit Verbindungen, die mindestens zwei Äthyleniminingruppen, jedoch keine veresterten Carboxylgruppen enthalten, den Vorteil, daß der amphotere Charakter des vernetzten Harzes und damit auch die Einheitlichkeit des Harzes unabhängig von der Höhe des Vernetzungsgrades gewahrt bleibt. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Verwendungsfähigkeit der Harze.

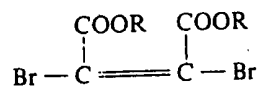
Verseifbare Äthylenimino-alkylcarbonsäurederivate, die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind Äthylenimino-essigsäuremethyl- oder -äthylester,  $\beta$ -Äthylenimino-propionsäuremethylester,  $\beta$ -Äthylenimino-buttersäuremethylester und Äthylenimino-bernsteinsäurediäthylester oder  $\beta$ -Äthylenimino-propionsäureamid,  $\beta$ -Äthylenimino-buttersäureamid oder  $\beta$ -Äthylenimino-propionsäurenitril.

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formeln (I) bis (III) sind 2,4- bzw. 2,3-Bis-(äthylenimino)-glutarsäurediäthylester und 1,4-Bis-[2-(äthylenimino)-1-carbomethoxyäthyl-(2)]-benzol.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) können nach eignen älteren Vorschlägen hergestellt werden, indem man die Dibromverbindungen der Formeln



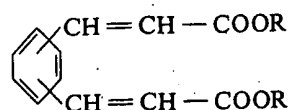
bzw.



mit Äthylenimin bei Temperaturen zwischen  $-50$  und  $0^\circ\text{C}$  in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt. Bevorzugt als Säureakzeptor ist Triäthylamin.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können nach einem eignen älteren Vorschlag herge-

stellt werden, indem man ungesättigte Verbindungen der Formel



mit Äthylenimin auf Rückflußtemperatur erhitzt.

Alkylenimine, die für eine solche Anlagerungsreaktion verwendbar sind, stellen neben Äthylenimin das 1,2-Propylenimin, das 1,2- sowie das 2,3-Butylenimin und andere dar.

Als Polymerisationskatalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich neutrale Schwefelsäureester und Sulfonsäureester; beispielhaft seien hierfür genannt: Diäthylsulfat, Dipropylsulfat, Dibutylsulfat, Alkylester der Methansulfonsäure sowie der Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure. Diese Katalysatoren können zur besseren Dosierung auch mit neutralen Lösungsmitteln verdünnt werden.

Das Verfahren wird vornehmlich in der Weise ausgeführt, daß eine der oben angeführten Ester mit einer der obigen polyfunktionellen Äthyleniminverbindungen, vorzugsweise im Verhältnis von 1 Mol Ester zu etwa 0,1 bis 0,5 Mol polyfunktioneller Äthyleniminverbindung in einer möglichst kleinen Menge eines inerten organischen Lösungsmittels, z. B. Benzol, gelöst wird, wonach gegebenenfalls der Katalysator zugefügt und die Mischung auf Temperaturen bis etwa  $120^\circ\text{C}$  erhitzt wird.

Grundsätzlich können selbstverständlich die Komponenten in jeder Weise miteinander copolymerisiert werden. Es werden 0,01 bis 5 Gewichtsprozent von einem der genannten Katalysatoren unter Rühren und eventueller Kühlung des Reaktionsgefäßes der Mischung hinzugefügt. Nach beendeter Polymerisation werden die entstandenen Produkte zerkleinert, zur Verseifung der Carbonsäureestergruppen enthaltenden Polymerisate starke Laugen (beispielsweise 2normale) verwendet und die Reaktionsprodukte anschließend neutral gewaschen.

Die nach diesem Verfahren dargestellten amphoteren Ionenaustauscher zeichnen sich gegenüber den bisher beschriebenen Austauschern vom Aminocarbonsäuretyp bzw. Aminophosphonsäuretyp durch eine wesentlich größere mechanische Stabilität sowie durch ihr wesentlich größeres Säuren- und Basenbindungsvermögen aus, das 6 bis 9 Milliäquivalente Säure bzw. Base pro Gramm Trockensubstanz beträgt. Außerdem sind die so gewonnenen Polymerisate von einheitlicher Struktur und enthalten nur saure Carboxylsäuregruppen sowie tertiäre basische Stickstoffatome, wohingegen die bisher bekannten Austauscher desselben Typus infolge möglicher Nebenreaktionen bei der Darstellung oder Unvollständigkeit des Umsatzes stets uneinheitlich aufgebaut waren und überdies an den Vernetzungsstellen keinen amphoteren Charakter hatten (Fehlen der korrespondierenden Carboxylgruppen). Ein weiterer Vorzug der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate besteht darin, daß bei dieser Vernetzungsart keine quaternären Ammoniumgruppen entstehen.

#### Beispiel 1

$\alpha,\alpha'$ -Bis-(äthylenimino)-glutarsäurediäthylester und Äthyleniminobernsteinsäurediäthylester werden im Molverhältnis 1 : 2 gut vermischt und in einem Eis-

1 270 287

5

6

bad abgekühlt. Dann wird 1 Gewichtsprozent Diäthylsulfat hinzugefügt und die Mischung im offenen Reagenzglas vorsichtig erwärmt (etwa 1°C/Minute). Bei etwa 65°C ist das Reaktionsgemisch zu einem festen Harz erstarrt, das bei 50°C einen Tag lang nachgehärtet wird. Das dabei entstehende Harz ist mechanisch fest und nahezu farblos.

Die Verseifung erfolgt durch 2ständiges Kochen in 2 n-Natronlauge.

Das Basenbindungsvermögen wurde zu 8,42 Milliäquivalente pro Gramm trockenes Harz ermittelt.

Messungen des Ionenbindungsvermögens ergaben folgende Werte:  $\text{Cu}^{2+}$  7,3 Milliäquivalente pro Gramm;  $\text{Zn}^{2+}$  6,8 Milliäquivalente pro Gramm;  $\text{Ni}^{2+}$  6,7 Milliäquivalente pro Gramm;  $\text{Mg}^{2+}$  4,0 Milliäquivalente pro Gramm (jeweils pro Gramm lufttrockenes Harz in der Zwitterionenform). Die hier angegebenen Werte wurden mit m/100-Metallsalzlösungen in Biphtalatlösung bei einem Gleichgewichts-pH-Wert von etwa 5,5 ermittelt. Die Messung des Basenbindungsvermögens erfolgte mit n/10-KOH in 1 n-KCl-Lösung.

Die oben angegebenen Werte wurden nach dem Batch-Verfahren ermittelt. Die Harze wurden in der Zwitterionenform eingesetzt. Die Gleichgewichtseinstellung war nach 2 Tagen praktisch erreicht.

#### Beispiel 2

1 g 1,4-Bis-[2-(äthylenimino)-1-carbomethoxyäthyl-(2)]-benzol und 900 mg  $\mu$ -Äthyleniminopropionsäuremethylester (30,3 Molprozent) werden in 1,5 ml trockenem Benzol bei etwa 80°C gelöst. Dazu werden 10 Tropfen Initiatorlösung gegeben (Diäthylsulfat 1:5 mit Benzol verdünnt). Die Mischung wird in einem offenen Reagenzglas etwa 14 Stunden bei 120°C gehalten. Danach ist die Mischung zu einem harten gelb bis bräunlich verfärbten Polymerisat erstarrt.

Die Verseifung erfolgt durch 3ständiges Kochen mit 20%iger methanolischer Kalilauge.

Das Basenbindungsvermögen des verseiften Copolymerisats wurde zu etwa 6,0 Milliäquivalente pro Gramm lufttrockenes Harz ermittelt.

Messungen des Ionenbindungsvermögens ergaben folgende Werte:  $\text{Cu}^{2+}$  5,0 Milliäquivalente pro Gramm;  $\text{Ni}^{2+}$  3,4 Milliäquivalente pro Gramm;  $\text{Zn}^{2+}$  3,2 Milliäquivalente pro Gramm und  $\text{Mg}^{2+}$  1,1 Milliäquivalente pro Gramm (jeweils pro Gramm lufttrockenes Harz in der Zwitterionenform). Die hier angegebenen Werte wurden in Biphtalatlösung bei Gleichgewichts-pH-Werten zwischen 5,6 und 5,9 ermittelt.

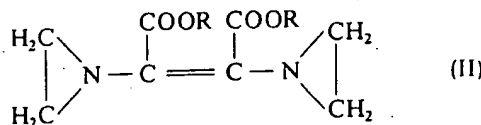
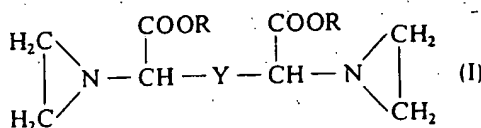
Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte relativ rasch, obwohl für die Messungen das Harz in der gering gequollenen Zwitterionenform eingesetzt wurde. Nach

3 Tagen änderten sich die Werte für die Ionenaufnahme nur noch äußerst geringfügig.

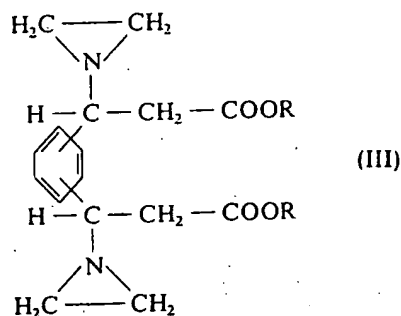
Die oben angegebenen Werte für das Ionenbindungsvermögen wurden mit m/100-Metallsalzlösungen in Biphtalatlösung nach dem Batch-Verfahren ermittelt. Das Harz wurde in der Zwitterionenform eingesetzt. Die Messung des Basenbindungsvermögens erfolgte mit n/10-KOH.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von als amphotere Ionenaustauscher dienenden Copolymerisaten von Äthyleniminverbindungen durch Polymerisieren von verseifbaren Äthyleniminoalkylcarbonsäurederivaten mit Verbindungen, die zwei Äthyleniminringe aufweisen, in Gegenwart von neutralen Schwefelsäure- oder Sulfonsäureestern und Verseifen der erhaltenen Copolymerisate, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen, die zwei Äthyleniminringe enthalten, Verbindungen der allgemeinen Formeln



oder



verwendet, in denen Y einen Rest  $-(\text{CH}_2)_x-$ , R einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl im Wert von 1 bis 4 bedeutet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 160 183.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DE 1270287

L4 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 1968:436714 CAPLUS

DN 69:36714

**Amphoteric ion exchange resins based on compounds with two ethylenimine rings**

IN Manecke, Georg; Gergs, Peter; Aurich, Hans P.

PA Max-Planck-Gesellschaft zur Foerderung der Wissenschaften e. V.

SO Ger., 3 pp.

DT Patent

LA German

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	----
PI	DE 1270287	B	19680612	DE 1965-M66779	
	19650927 <--				
PRAI	DE 1965-M66779	A	19650927		

AB Amphoteric ion-exchange resins with high mech. stability, uniform structure, and high exchange capacity are prepared by polymerizing saponifiable ethylen-iminoalkane carboxylates in the presence of neutral H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or sulfonic acid esters. Thus, diethyl  $\alpha$ ,  $\alpha$ -bis(ethylenimino)glutarate and diethyl  $\alpha$ ,  $\alpha$ -bis(ethylenimino)succinate were mixed in a mole ratio of 1:2, cooled in an ice bath, and treated with 1% Et<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and heated at 1°/min. to 65°. The hard reaction mixture was post-hardened 1 day at 50°. The resin was saponified by boiling 2 hrs. in 2N NaOH. The ion-exchange capacity was 8.42 meq./g. dry resin. The ion-exchange capacity was 7.3, 6.8, 6.7, and 4.0 meq./g. for Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, and Mg<sup>++</sup>, resp. A similar resin was prepared from 1,4-bis[1-(ethylenimino)-2- carbomethoxyethyl]benzene (I) and methyl  $\beta$ -ethyleniminopropionate.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**